

# ACIDIFICACIÓN OCEÁNICA: UNA VISIÓN A TRAVÉS DE PALEORECONSTRUCCIONES

Carles PELEJERO BOU<sup>1,2</sup>, Eva CALVO COSTA<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Institució Catalana de Recerca i Estudis Avançats*

<sup>2</sup>*Institut de Ciències del Mar, CSIC*

pelejero@icm.cat, ecalvo@icm.cat

## RESUMEN

Una buena parte del CO<sub>2</sub> emitido a la atmósfera por las actividades humanas está siendo absorbido por los océanos, provocando su progresiva acidificación, con consecuencias nocivas para los organismos marinos, sobretodo para aquellos que construyen un esqueleto de carbonato de calcio. Para entender mejor la magnitud de este problema medioambiental, es necesario conocer como ha oscilado el pH marino en el pasado, a diferentes escalas de tiempo y en diferentes localidades. Dado que los registros instrumentales de pH existentes son muy recientes y escasos, los pH pretéritos deben reconstruirse a partir de indicadores indirectos (proxies) de archivos adecuados. Un proxy geoquímico muy prometedor es la composición isotópica de boro en fósiles biogénicos de carbonato que, de hecho, representa el único método práctico para determinar, de manera cuantitativa, las variaciones de pH marino en el pasado. En esta comunicación presentamos y discutimos la base teórica de este proxy y algunas de las reconstrucciones de paleo-pH publicadas hasta el momento.

**Palabras clave:** Acidificación oceánica, corales, isótopos de boro, paleoceanografía, cambio global.

## ABSTRACT

A large part of CO<sub>2</sub> emitted by human activities in the atmosphere is being absorbed by the oceans, leading to a progressive acidification, with detrimental effects on marine organisms, particularly those that build a skeleton of calcium carbonate. To better understand the magnitude of this environmental problem, it is necessary to know how seawater pH has oscillated in the past, at different timescales and locations. Because instrumental records of seawater pH exceeding a couple of decades are not yet available, past variations of pH need to be reconstructed using indirect indicators or proxies in suitable archives. A very promising geochemical proxy is the isotopic composition of boron in fossil biogenic carbonates which is, so far, the only practical method to quantitatively determine seawater pH variations back through time. In this communication, we present and discuss the theoretical grounds of this proxy and some of the paleo-pH reconstructions published so far.

**Key words:** Ocean acidification, corals, boron isotopes, paleoceanography, global change.

## 1. INTRODUCCIÓN

Uno de los mayores retos medioambientales que nuestra sociedad debe afrontar es el impacto del aumento del  $\text{CO}_2$  atmosférico debido a la quema de combustibles fósiles. Este año se cumplen 50 años de que el Profesor Charles David Keeling iniciara análisis periódicos de  $\text{CO}_2$  atmosférico en el observatorio de Mauna Loa, en Hawai. Iniciada en 1958, esta archiconocida serie temporal, que ya se conoce como la ‘curva de Keeling’, es una de las demostraciones más claras de la huella del hombre en la composición química de la atmósfera. Esta curva muestra el aumento progresivo de  $\text{CO}_2$  en el aire desde 316 partes por millón en volumen (ppmv) hasta 384 ppmv en el año 2007.

Mediante el análisis de las burbujas de aire atrapadas en testigos de hielo de la Antártica, el actual aumento del  $\text{CO}_2$  se pudo poner en contexto para períodos de tiempo anteriores al año 1958, demostrándose que la composición atmosférica actual no tenía precedentes, como mínimo para los últimos 650.000 años (SIEGENTHALER *et al.*, 2005) (Fig. 1).

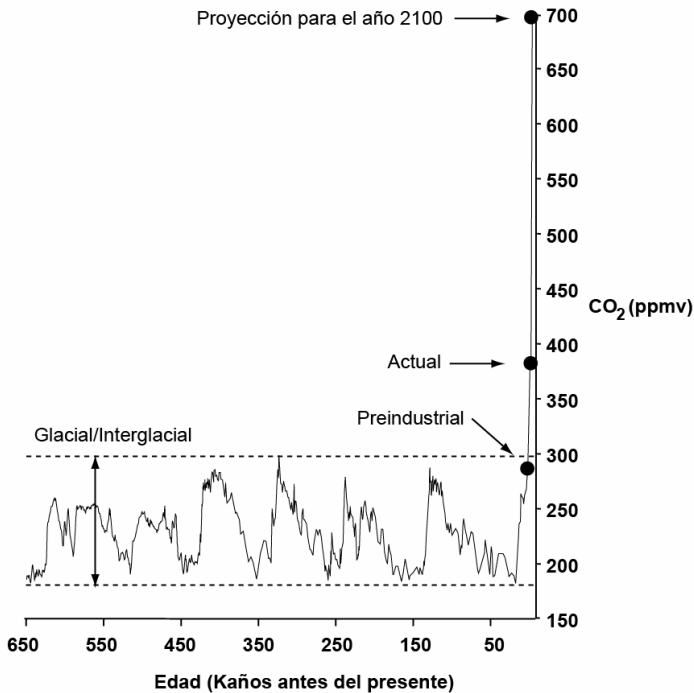


Fig. 1: Evolución de la concentración de  $\text{CO}_2$  atmosférico para los últimos 650.000 años inferida a través de la composición de las burbujas de aire atrapadas en testigos de hielo de la Antártida (PETIT *et al.*, 1999; SIEGENTHALER *et al.*, 2005). El aumento abrupto de  $\text{CO}_2$  desde la Revolución Industrial debido a la quema de combustibles fósiles procede del análisis de testigos de hielo de Siple Station (NEFTTEL *et al.*, 1985) y de medidas instrumentales en Mauna Loa (KEELING y WHORF, 2005). Las proyecciones futuras de  $\text{CO}_2$  atmosférico para el año 2100 corresponden a escenarios intermedios del Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático (IPCC), como el escenario IS92a del segundo informe (IPCC, 1995) y el escenario A1B del tercer informe (IPCC, 2001).

Las proyecciones de futuro sobre las concentraciones de  $\text{CO}_2$  indican que, muy probablemente, los niveles actuales se podrían duplicar a finales de este siglo. Esta situación llevaría al sistema a un estado totalmente fuera de escala en la evolución natural del planeta (Fig. 1).

Hasta el momento, la mayor preocupación e investigación relacionada con este aumento desorbitado de  $\text{CO}_2$  se ha centrado en su efecto invernadero y, por lo tanto, de calentamiento del planeta. Existe, no obstante, otra consecuencia medioambiental muy importante, que es la acidificación progresiva de los océanos, ya que gran parte de este  $\text{CO}_2$  se está disolviendo en el agua de mar. A medida que esta disolución ocurre, tienen lugar una serie de reacciones químicas que derivan en un aumento de la concentración de iones bicarbonato y de protones y, por tanto, en un aumento de la acidez marina. Cálculos triviales en base a balances de masa indican que, en el año 2000, los océanos deberían haberse acidificado ya en 0.1 unidades de pH respecto a épocas preindustriales (CALDEIRA y WICKETT, 2003). Las predicciones para el futuro apuntan hacia una acidificación global de entre 0.3 y 0.5 unidades de pH para el año 2100 y de casi 0.8 unidades de pH para el año 2300 (CALDEIRA y WICKETT, 2003), una situación para la cual no se conocen precedentes claros para los últimos centenares de millones de años (RIDGWELL y ZEEBE, 2005). Esta acidificación puede tener consecuencias devastadoras para muchos organismos marinos, sobretodo para aquellos que construyen un esqueleto de carbonato cálcico. A pesar de ello, todavía existe muy poca investigación dedicada a cuantificar cual será el impacto real de la acidificación de los océanos.

Para entender mejor la magnitud de este problema medioambiental, es necesario conocer como ha oscilado el pH marino en el pasado, a diferentes escalas de tiempo y en diferentes localidades. De esta manera, se podrá establecer cuales son los niveles de pH que los organismos marinos pueden tolerar y también comprender mejor el papel y los mecanismos de los océanos para absorber el  $\text{CO}_2$  atmosférico. Dado que los registros instrumentales de pH existentes cubren períodos muy recientes, los pH pretéritos deben reconstruirse a partir de indicadores indirectos (proxies) de archivos adecuados.

## 2. ISÓTOPOS DE BORO COMO PALEO-pH-METRO

Un proxy geoquímico muy prometedor es la composición isotópica de boro en fósiles biogénicos de carbonato que, de hecho, representa el único método práctico para determinar, de manera cuantitativa, las variaciones de pH marino en el pasado. La base teórica de esta técnica es la siguiente: El boro inorgánico del agua de mar se puede encontrar como ácido bórico ( $\text{B(OH)}_3$ ) y como borato ( $\text{B(OH)}_4^-$ ), con concentraciones respectivas que dependen del pH (Fig. 2A). A su vez, la composición isotópica de boro de cada una de estas especies también depende del pH (Fig. 2B). Ante la constatación de que los organismos calcificadores únicamente incorporan borato en su estructura, la composición isotópica de boro de esta fase vendrá determinada por la composición isotópica de boro en el borato que, a su vez, es función del pH (Fig. 2C). Cultivos e incubaciones de foraminíferos y corales tropicales a diferentes condiciones de pH han corroborado esta dependencia (HÖNISCH et al., 2004; SANYAL et al., 1996) con lo cual, los valores de  $\delta^{11}\text{B}$  de los restos carbonatados pueden utilizarse para conocer el pH marino en el momento en que estas estructuras de carbonato se formaron. Como puede observarse en la Figura 2B (y 2C con más detalle), la pendiente de la curva  $\delta^{11}\text{B}$  vs pH es mayor hacia pH altos. Por esta razón, la precisión en el análisis de  $\delta^{11}\text{B}$  deberá ser mayor

para poder estudiar un efecto antropogénico (disminución del pH) que un aumento de pH como el que sucedió, al parecer, en épocas glaciales.

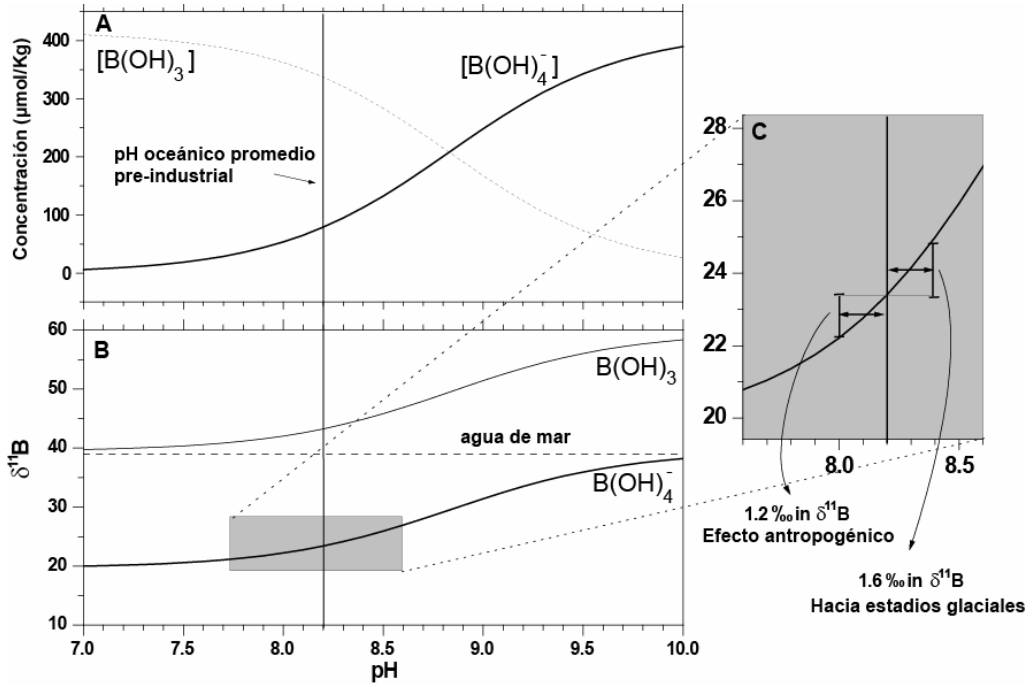


Fig. 2: A) Concentración de las especies disueltas de boro en función del pH. B) Composición isotópica de boro del  $B(OH)_3$  y  $B(OH)_4^-$  en función del pH. C) Ampliación del área de interés para la conversión de los valores de  $\delta^{11}B$  a niveles de pH y variaciones teóricas de  $\delta^{11}B$  asociadas con un cambio de pH de 0.2 unidades hacia un pH menor (e.g. el asociado a un efecto antropogénico) y hacia un pH mayor (e.g. el asociado a épocas glaciales cuando la concentración de  $CO_2$  del aire era menor que durante épocas preindustriales).

### 3. EJEMPLOS DE PALEORECONSTRUCCIONES DE pH OCEÁNICO

Mediante este proxy se han podido realizar algunas reconstrucciones de pH importantes, sobretudo mediante el análisis de restos fósiles de foraminíferos en testigos sedimentarios marinos. Algunos de estos trabajos se han centrado en épocas anteriores al Cuaternario, proporcionando datos sobre los últimos 60 millones de años, por ejemplo (PEARSON y PALMER, 2000). Otros se han centrado en los cambios de pH entre estadios glaciales e interglaciales (HÖNISCH y HEMMING, 2005), con el objetivo de elucidar y cuantificar si hubo un cambio de pH asociado a las características oscilaciones de  $CO_2$ , tan bien descritas mediante el análisis de las burbujas de aire atrapadas en el hielo Antártico. En la Figura 3 hemos representado la reconstrucción de pH de HÖNISCH y HEMMING (2005), que se hizo mediante el análisis de isótopos de boro en foraminíferos planctónicos de la especie *Globigerinoides sacculifer* de un testigo del Océano Atlántico Ecuatorial. Los valores reconstruidos de pH los hemos superpuesto a las oscilaciones de  $CO_2$  atmosférico determinadas

en testigos de hielo. Como se puede comprobar, existen cambios en el pH superficial marino asociados con los cambios de CO<sub>2</sub> en la atmósfera. En concreto, durante los estadios glaciales, el pH hallado fue  $0.18 \pm 0.03$  superior al registrado durante los estadios interglaciales. Este resultado confirma otra paleoreconstrucción realizada con anterioridad (SANYAL *et al.*, 1995).

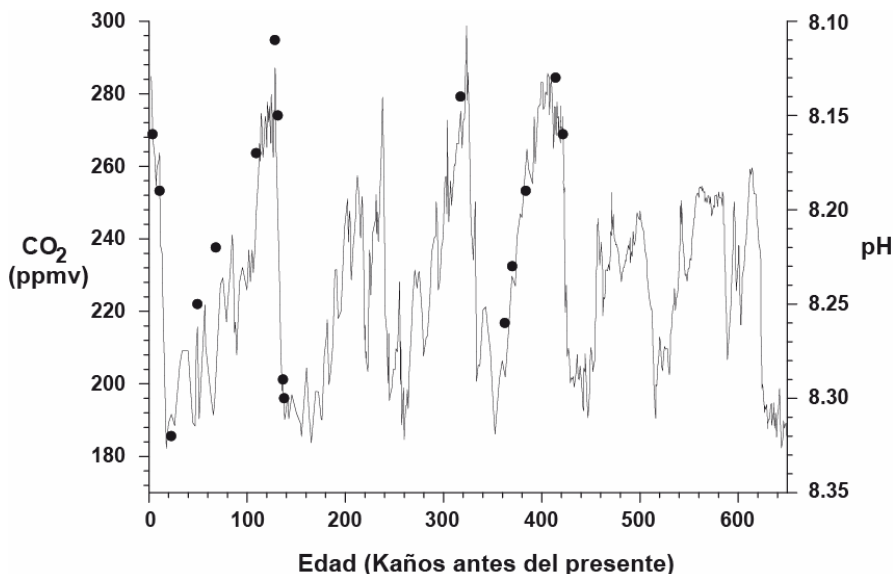


Fig. 3: Registro de pH marino (círculos) reconstruido mediante  $\delta^{11}\text{B}$  en foraminíferos planctónicos de un testigo sedimentario del Océano Atlántico Ecuatorial (HÖNISCH y HEMMING, 2005). La línea continua es la reconstrucción de CO<sub>2</sub> en base a análisis de testigos de hielo de la Antártida (PETIT *et al.*, 1999; SIEGENTHALER *et al.*, 2005).

Más recientemente, también se ha conseguido realizar una reconstrucción de pH mediante el análisis de isótopos de boro en corales. En concreto, fruto de nuestra estancia postdoctoral en Australia, pudimos realizar una reconstrucción de 300 años de pH superficial en un atolón del Mar del Coral, al noreste de Australia, más allá de la Gran Barrera del Coral (PELEJERO *et al.*, 2005). El objetivo de este trabajo era detectar el descenso de pH previsto debido a la absorción marina del CO<sub>2</sub> antropogénico. No obstante, en lugar de un claro descenso detectamos una ciclicidad importante de unas  $\sim 0.3$  unidades de pH que se repetía aproximadamente cada 50 años (Fig. 4).

La importancia de estos resultados radica, en primera instancia, en que representan la primera reconstrucción que muestra como ha variado el pH de una zona concreta durante los últimos 300 años. Estos resultados demuestran la existencia de ciclicidades a escalas interdecadales de una considerable amplitud de pH y, por lo tanto, sugieren e ilustran la posibilidad de que los ciclos naturales de pH exacerben o mitiguen la vulnerabilidad de los corales a la futura acidificación. Además, proporcionan información sobre rangos naturales de pH dentro de los cuales los corales se pueden desarrollar, un aspecto de gran importancia en el contexto de la

futura acidificación y sus efectos. De entrada, estos resultados son esperanzadores ya que muestran cierta adaptabilidad y tolerancia de los corales a cambios de pH de, como mínimo, 0.3 unidades. Además, muestran también que, en el Arrecife de Flinders, la futura acidificación podría retrasarse debido a la probable aparición de un nuevo ciclo de pH elevado en las próximas décadas. No obstante, una vez este ciclo evolucione y se alcancen valores mínimos de pH, las aguas del Arrecife de Flinders experimentarán, muy probablemente, unos niveles de acidez sin precedentes, como mínimo, en los últimos 300 años. Cuando el estado de saturación de la aragonita no sea suficientemente elevado como para que se puedan desarrollar con normalidad los corales, los arrecifes se volverán cada vez más frágiles y erosionables.

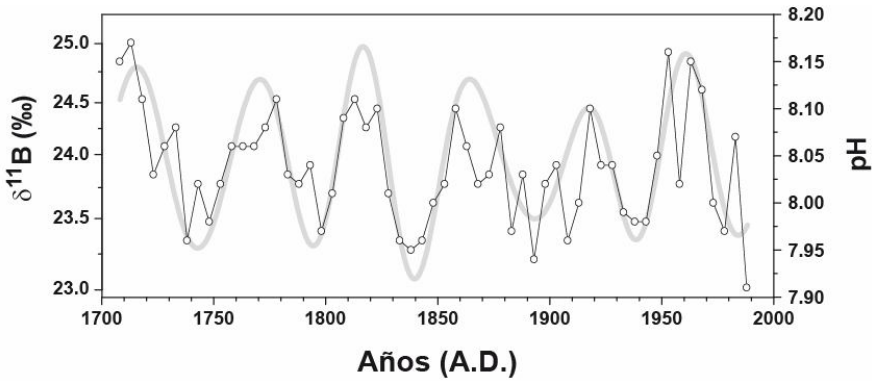


Fig. 4: Reconstrucción de pH (escala derecha) para los últimos 300 años a partir de análisis de  $\delta^{11}\text{B}$  (escala izquierda) de un testigo coralino del Arrecife de Flinders, en el Mar del Coral (noreste de Australia). La curva continua representa el resultado de filtrar los datos de pH mediante un filtro gaussiano a una frecuencia de  $0.02 \pm 0.01 \text{ yr}^{-1}$ , que representa la componente de 1/50 yr de la variación de pH. Adaptado de PELEJERO *et al.* (2005).

Una limitación de nuestro estudio es que únicamente proporciona datos de una zona en concreto. Para poder realizar extrapolaciones y alcanzar una idea más global de cómo ha variado el pH en el pasado, es necesaria la realización de reconstrucciones similares en otras áreas y arrecifes.

#### 4. CONCLUSIONES

Conocer como ha variado el pH marino en el pasado es crucial para poder evaluar la magnitud de este nuevo problema medioambiental que es la acidificación de los océanos. La composición isotópica de boro en fósiles biogénicos de carbonato es el único método práctico que existe hasta el momento para determinar, de manera cuantitativa, las variaciones de pH marino en el pasado. Las pocas reconstrucciones de pH que se han hecho hasta el momento muestran cambios significativos de pH a diferentes escalas de tiempo. Muestran, por ejemplo, un aumento de pH durante estadios glaciales respecto a los interglaciales, pero también una importante ciclicidad interdecadal en arrecifes de coral.

## 5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo forma parte del proyecto ROMIAT (CTM2006-01957/MAR), financiado por el Ministerio de Educación y Ciencia, y es una de las actividades del Grup de Recerca en Biogeoquímica Marina i Canvi Global (2005SGR00021), financiado por la Generalitat de Catalunya. E.C. agradece un contrato Ramón y Cajal.

## 6. REFERENCIAS

- CALDEIRA, K. y WICKETT, M.E. (2003). "Anthropogenic carbon and ocean pH". *Nature* 425, pp. 365.
- HÖNISCH, B. y HEMMING, N.G. (2005). "Surface ocean pH response to variations in pCO<sub>2</sub> through two full glacial cycles". *Earth and Planetary Science Letters* 236, pp. 305-314.
- HÖNISCH, B., HEMMING, N.G., GROTTOLI, A.G., AMAT, A., HANSON, G.N. y BIJMA, J. (2004). "Assessing scleractinian corals as recorders for paleo-pH: Empirical calibration and vital effects". *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, pp. 3675-3685.
- IPCC, (1995). *Climate Change 1995: The science of climate change: contribution of Working Group I to the 2nd assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge.
- IPCC (2001). *Climate Change 2001: The Scientific Basis. Third Assessment Report of Working Group I*. Cambridge University Press, Cambridge.
- KEELING, C.D. y WHORF, T.P. (2005). *Atmospheric CO<sub>2</sub> records from sites in the SIO air sampling network*. En: Trends: A compendium of data on global change. carbon dioxide information analysis center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tenn., U.S.A.
- NEFTTEL, A., MOOR, E., OESCHGER, H. y STAUFFER, B., (1985). "Evidence from polar ice cores for the increase in atmospheric CO<sub>2</sub> in the past two centuries". *Nature* 315, pp. 45-47.
- PEARSON, P.N. y PALMER, M.R., 2000. "Atmospheric carbon dioxide concentrations over the past 60 million years". *Nature* 406, pp. 695-699.
- PELEJERO, C., CALVO, E., MCCULLOCH, M.T., MARSHALL, J., GAGAN, M.K., LOUGH, J.M. y OPDYKE, B.N. (2005). "Preindustrial to modern interdecadal variability in coral reef pH". *Science* 309, pp. 2204-2207.
- PETIT, J.R. *et al.* (1999). "Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica". *Nature* 399, pp. 429-436.
- RIDGWELL, A. y ZEEBE, R.E. (2005). "The role of the global carbonate cycle in the regulation and evolution of the Earth system". *Earth and Planetary Science Letters* 234, pp. 299-315.
- SANYAL, A., HEMMING, N.G., BROECKER, W.S., LEA, D.W., SPERO, H.J. y HANSON, G.N. (1996). "Oceanic pH control on the boron isotopic composition of foraminifera: Evidence from culture experiments". *Paleoceanography* 11, pp. 513-517.
- SANYAL, A., HEMMING, N.G., HANSON, G.N. y BROECKER, W.S. (1995). "Evidence for a higher pH in the glacial ocean from boron isotopes in foraminifera". *Nature* 373, pp. 234-236.
- SIEGENTHALER, U. *et al.* (2005). "Stable carbon cycle-climate relationship during the Late Pleistocene". *Science* 310, pp. 1313-1317.